

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number : 10-316951
 (43) Date of publication of application : 02. 12. 1998

(51) Int. Cl. C09J131/02
 C08K 5/19
 C08L 31/02
 C09J139/00

(21) Application number : 09-130025 (71) Applicant : LION CORP
 (22) Date of filing : 20. 05. 1997 (72) Inventor : FUKUMOTO YOSHIKATSU
 NAKAMURA KATSUSHIGE

(54) LIQUID CATIONIC PASTE COMPOSITION

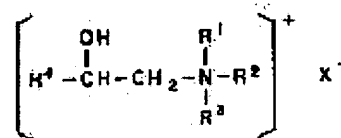
(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a liq. cationic paste compsn. which is excellent in adsorption by clothes, esp. cotton clothes, by adding a specific compd. to a base paste material obtd. by copolymerizing a lower fatty acid vinyl ester and a cationic unsatd. monomer.

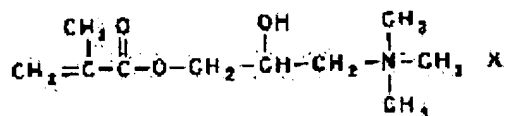
SOLUTION: This compsn. contains a base paste material obtd. by copolymerizing a lower fatty acid vinyl ester (A) and a cationic unsatd. monomer (B) and a compd. (C) of formula I (wherein R1 to R3 are each independently 1-6C alkyl; R4 is 1-6C haloalkyl; and X⁻ is a halogen ion, etc.).

Examples of monomer A are vinyl acetate and vinyl butyrate. An esp. pref. example of monomer B is a compd. of formula II (wherein X⁻ is an anion)

(e. g. 2-hydroxy-3-methacryloxypropyltrimethylammonium salt). The wt. ratio of monomer A to monomer B in the copolymn. is pref. (100:1)-(100:20). The compsn. pref. contains 0.05-4% compd. C.



I



II

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]
 [Date of sending the examiner's decision of rejection]
 [Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

BEST AVAILABLE COPY

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against
examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998, 2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-316951

(43)公開日 平成10年(1998)12月2日

(51)Int.Cl.⁸

識別記号

F I

C 0 9 J 131/02

C 0 9 J 131/02

C 0 8 K 5/19

C 0 8 K 5/19

C 0 8 L 31/02

C 0 8 L 31/02

C 0 9 J 139/00

C 0 9 J 139/00

審査請求 未請求 請求項の数1 O L (全 6 頁)

(21)出願番号

特願平9-130025

(22)出願日

平成9年(1997)5月20日

(71)出願人 000006769

ライオン株式会社

東京都墨田区本所1丁目3番7号

(72)発明者 福本 佳功

東京都墨田区本所1丁目3番7号 ライオン株式会社内

(72)発明者 中村 功恵

東京都墨田区本所1丁目3番7号 ライオン株式会社内

(74)代理人 弁理士 中村 稔 (外7名)

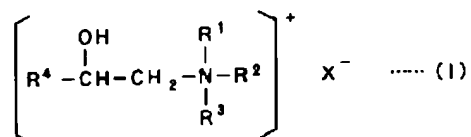
(54)【発明の名称】 液体カチオン糊組成物

(57)【要約】

【課題】 衣類、特に木綿衣料に対して優れた吸着性を有する糊剤組成物を提供すること。

【解決手段】 低級脂肪酸ビニルエステルとカチオン性不飽和単量体を重合して得られた糊基剤と、下記一般式(Ⅰ)で表される化合物とを含有する液体カチオン糊組成物。

【化1】

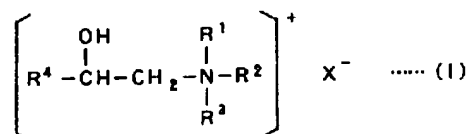


(式中、R¹ ~ R³ は、同一でも異なってもよく、炭素数1~6のアルキル基、R⁴ は、炭素数1~6のハロゲン化アルキル基を示す。)

【特許請求の範囲】

【請求項1】 低級脂肪酸ビニルエステルとカチオン性不飽和単量体を重合して得られた糊基剤と、下記一般式(I)で表される化合物とを含有することを特徴とする液体カチオン糊組成物。

【化1】



(式中、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^3$ は、同一でも異なってもよく、炭素数1～6のアルキル基、 R^4 は、炭素数1～6のハロゲン化アルキル基を示す。)

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、家庭での洗濯時に衣料などに糊付けするのに好適に用いられる液状のカチオン性糊組成物に関する。

【従来の技術】従来、糊剤としては、例えば、デンプン、ポリビニルアルコール、カルボキシメチルセルロースなどが安価であることから多用されていたが、これらはガラス転移点が高いために、衣類が硬くなりすぎ皮膚と接触した際に不快感を与え、また皮膚の荒れを起こすという欠点を有していた。これらの欠点を解消すべくガラス転移点の低い酢酸ビニルエマルジョンから成る糊剤が開発され(特公昭57-19233号公報、同60-26863号公報、同61-42025号公報など)、実用されている。しかしながら、これらの糊料に含まれるポリ酢酸ビニルが、衣料への吸着性が悪い為に該エマルジョンを少量の水で稀釈して衣料にもみこむ必要があり、糊剤付着が不均一になる欠点を有していた。

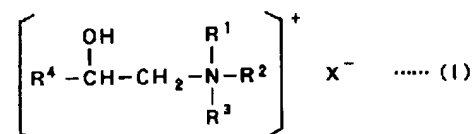
【0002】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、衣類、特に木綿衣料に対して優れた吸着性を有する糊剤組成物を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】本発明は、低級脂肪酸ビニルエステルとカチオン性不飽和単量体からなる重合体に、特定の化合物を添加すると上記課題を効率的に解決できるとの知見にもとづいてなされたのである。すなわち、本発明は、低級脂肪酸ビニルエステルとカチオン性不飽和単量体を重合して得られた糊基剤と、下記一般式(I)で表される化合物とを含有することを特徴とする液体カチオン糊組成物を提供する。

【0003】

【化2】

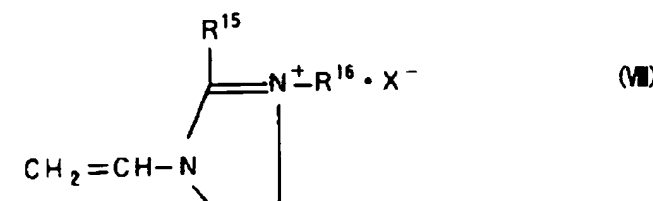
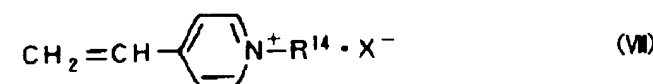
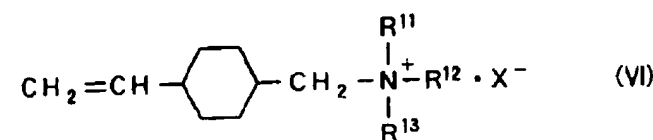
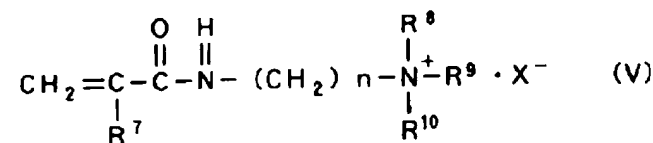
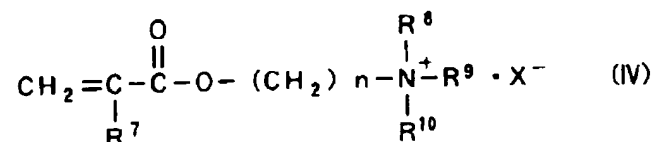
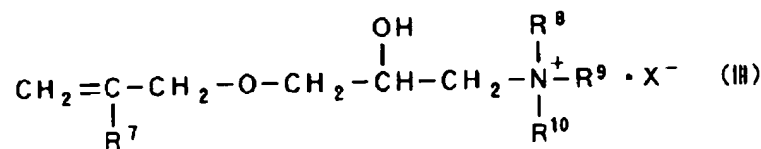
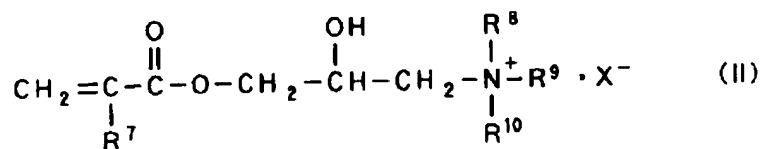


【0004】(式中、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^3$ は、同一でも異なってもよく、炭素数1～6のアルキル基、 R^4 は、炭素数1～6のハロゲン化アルキル基を示す。)

【発明の実施の形態】本発明で用いる糊基剤を形成するのに用いる低級脂肪酸ビニルエステル(A)としては、炭素数が4～8の酢酸ビニル、酪酸ビニルやプロピオン酸ビニル等が例示される。これらは一種又は二種以上の混合物として使用することができる。本発明で用いる糊基剤を形成するのに用いるカチオン性不飽和単量体(B)としては下記一般式(II)～(VIII)で表されるものがあげられる。

【0005】

【化3】

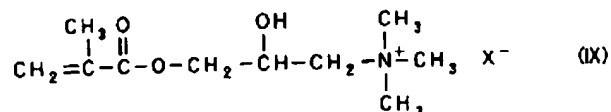


【0006】(式中、R⁷ は水素原子又は炭素数1～3のアルキル基(好ましくはメチル基)、R⁸、R⁹ 及びR¹⁰は独立して水素原子又は炭素数1～4のアルキル基、R¹¹、R¹²及びR¹³は独立して水素原子又は炭素数1～3(好ましくは1～2)のアルキル基、R¹⁴、R¹⁵及びR¹⁶は独立して炭素数1～3のアルキル基(好ましくはメチル基)、X⁻ は一価の陰イオンを表す。)

上記単量体のうち、分子内に4級アンモニウム基、ヒドロキシル基、オキシカルボニル基及び重合性2重結合を有する式(IX)のモノマー、2-ヒドロキシ-3-メタクリルオキシプロピルトリメチルアンモニウム塩が好ましい。

【0007】

【化4】



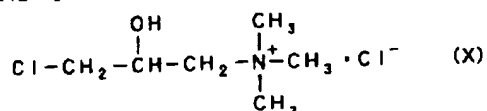
【0008】(式中、X⁻ はアニオンを示す)。本発明

で用いる一般式(I)で表される化合物(C)として

は、式中、 $R^1 \sim R^3$ が独立して炭素数1～3のアルキル基、 R^4 が炭素数1～3のハロゲン化アルキル基であるのが好ましい。特に R^4 が炭素数1～3の塩化アルキル基であるのが好ましい。 X^- としてはハロゲンイオン、アルキル硫酸根などがあげられ、ハロゲンイオンが好ましい。これらのうち、特に $R^1 \sim R^3$ がメチル基であり、 R^4 が塩化メチル基であり、 X^- が塩素イオンである下記式(X)の化合物が好ましい。

【0009】

【化5】



【0010】本発明で用いる糊基剤は、上記低級脂肪酸ビニルエステル(A)とカチオン性不飽和単量体(B)を各々単重合又は/及び共重合したものである。ここで、(A)と(B)の重合時の比率は任意とすることができるが、100/0.01～100/20(重量比)とするのが好ましく、より好ましくは100/0.1～100/10である。一般式(I)で示される化合物(C)の添加量は、上記糊基剤100重量部当たり、0.1～5重量部とするのが好ましく、より好ましくは、0.3～3重量部である。本発明で用いる糊基剤としては、上記(A)と(B)のモノマーに加えて、これらと共重合可能なモノマーを共重合させたものも使用可能である。

【0011】このような共重合可能なモノマーとしては、アルキル基の炭素数が1～6の(メタ)アクリル酸アルキルエステル、エチレン、塩化ビニル、スチレン、アクリロニトリル、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、マレイン酸等の炭素数3～12のエチレン性不飽和カルボン酸、アクリルアミド、メタクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、ジビニルベンゼン、エチレングリコールジメタクリレート、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、グリシジル(メタ)アクリレート、アセトアセトキシエチルメタクリレートなどがあげられる。これらは1種又は2種以上使用することができる。

【0012】これらの共重合性単量体の使用量は、得られるカチオン性糊基剤の性能を損なわない範囲とすることができ、好ましくは(A)成分100重量部当たり0～30重量部とするのがよい。特に好ましいカチオン性糊基剤は、酢酸ビニル100重量部当たり、アクリル酸又はメタクリル酸の C_{1-3} アルキルエステル 5～60重量部及び上記(B)成分の重合性第4級アンモニウム塩 0.1～10重量部を一般式(I)の化合物0.01～15重量部の共存下で共重合体させてなるカチオン性糊基剤である。上記成分の共重合は通常の乳化重合でよく、乳化剤、重合開始剤を用いてラジカル重合するのがよい。乳化剤としては、水溶性高分子を保護コロイドと

して用いたり、界面活性剤を使用することができる。本発明では水溶性高分子を保護コロイドとして使用するのが好ましい。

【0013】保護コロイドとして使用される水溶性高分子としては、ポリビニルアルコール及びその誘導体、ヒドロキシエチルセルロース等のセルロース誘導体、澱粉や化工澱粉、水溶性ビニル重合体等があげられ、中でもカチオン変性されたものが好ましい。カチオン変性されたものの具体例としては、カチオン性セルロース、カチオン性PVAもしくはカチオン性でんぷんがあげられる。これらの水溶性高分子は、液体カチオン糊組成物中に、0.1～5重量%(以下、%と略称する)含有させるのが好ましい。本発明では、上記糊基剤を任意の量で使用するができるが、液体糊組成物中に、20～60%含有させるのがよく、より好ましくは30～50%である。又、一般式(I)で示される化合物(C)は、液体カチオン糊組成物中に、0.05～4%含有させるのが好ましく、より好ましくは、0.3～2%である。

【0014】本発明では、上記糊基剤に、無機電解質を併用することができる。無機電解質としては、無機酸のアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩及びアンモニウム塩があげられ、具体的には、硫酸ナトリウム、塩化ナトリウム、塩化カリウム、塩化カルシウム、硫酸マグネシウム、硫酸亜鉛、塩化リチウム、塩化バリウム、塩化マグネシウム、塩化マンガン及び硫酸アンモニウムからなる群より選ばれる1種又は2種以上が例示される。これらの中でも、硫酸ナトリウム、塩化カルシウム、硫酸マグネシウム及び塩化ナトリウムが特に好ましい。無機電解質の量は、液体カチオン糊組成物、0.1～7%とするのが好ましく、より好ましくは0.5～5%である。本発明の液体糊組成物には、必要に応じて風合い改良剤としてアミノ変性シリコン、ポリエーテル変性シリコン、アルキル変性シリコン、エポキシ変性シリコン、フッ素変性シリコン、アルコール変性シリコン等を含むことができる。これらのシリコン類は、液体カチオン糊組成物中に、0.01～2%とするのが好ましい。

【0015】その他、一般の高分子エマルジョン用の添加剤、例えばジブチルフタレート、ジブチルアジベート、ジオクチルアジベート、トリアセチン等のような可塑剤、エチレングリコール、プロピレングリコール、エタノールのような凍結防止剤、その他、香料、殺菌剤、防腐剤、蛍光染料、顔料等を添加することが出来る。又、本発明の液体糊組成物は、プラスチックボトルなどのキャップ付き容器に入れた形態とするのがよい。本発明の液体カチオン糊組成物としては、粘度が200～600cP(25℃)で、pHが3～7のものが好ましい。

【発明の効果】本発明の液体糊組成物は、衣料、特に木綿衣料に対する吸着性が優れている。糊付けの際、従来

の半分の使用量で十分な糊付け効果が認められる。従って、本発明の糊組成物を用いると、衣類を硬くすることなく均一に糊付けすることができ、その衣類はふつくとしたバルキー感と、良好なアイロンすべり性を有する。次に実施例により本発明を説明する。

【0016】

【实施例】

实施例 1

窒素導入管攪拌機、モノマーの定量滴下装置、温度計、還流冷却器を取りつけた5つ口セパラルフラスコにトリメチルアミノヒドロキシプロピル化澱粉を最終エマルジョンに対し0.5%となるようイオン交換水と共に加え、80℃にて溶解し、60℃に冷却してから、酢酸ビニル2重量部と式(IX)のカチオン性単量体〔式中Xが塩素であるもの〕及び式(X)の化合物を加え、更に2, 2'-アゾビス(2-アミノジシクロプロパン)塩酸塩0.07重量部を5%水溶液として添加した後、エタノール5重量部を加えて70℃に昇温して重合を開始した。開始後20分に2, 2'-アゾビス(2-アミノジシクロプロパン)塩酸塩0.05重量部を5%水溶液で添加し、酢酸ビニル90重量部とその他共重合可能な単量体を300分間にわたり連続して滴下した。滴下終了後80℃に昇温して反応を終了した。以上の方法により調製したカチオン性糊基剤の水性エマルジョンである液体糊組成物を調製した。

【0017】又同様の方法により、実施例2～7及び比較例11～13の液体糊組成物を調製した。ここで用いた原料及び使用量も表-1に示す。尚、実施例6、7及び比較例13においては、液体糊組成物を調製後、無機塩を添加し、一方、実施例3と7には、エチレングリコールを添加した。このようにして調製した液体糊組成物の糊りつけ性などを次の方法で評価した。

(1) 糊付け方法

市販の綿ブロード#60を、市販衣料用洗剤「酵素トップ」(ライオン(株)製)により、家庭用電気洗濯機を用いて50℃の水で15分間洗浄し、10分すすぎ操作を5回くり返し、これを試験布とした。次に洗濯機に25℃の水を30リットル入れ、前記糊組成物を固型分で8g添加し均一に分散させた。この分散液中に1kgの試験布を入れ3分間処理した後、30秒脱水し風乾した。剛柔度を評価するものについては、風乾後アイロンがけをし、評価を行なった。

【0018】(2) 吸着率の測定

(1) の糊付け試験において糊付け終了時の液の吸光度を、660nmの波長で測定した。別に各エマルジョンについて分散液の固相分濃度と吸光度の検量線を求めておき、糊付け終了時の液の固相分濃度を求め、吸着率を算出し、以下の基準で判定した。

○: 50%以上

Δ : 25~50%

×: 25%以下

(3) 剛軟度測定法

(1)の方法により処理した布をJIS-L-1096-1990 に準じてカンチレバー法により曲げ剛さを測定し、剛軟度として以下の基準で判定した。

◎： 剛軟度 65mm以上

○: " 55~65mm

×: " 55mm未滿

【0019】外觀

液体糊組成物を夏場を想定して、30℃高温室で2週間
放置後の外観を目視にて、下記の基準で評価した。

○：分離が認められない

×：分離が認められない

結果をまとめて表-1に示す。

【0020】

【表1】

表-1

[illegible]

剛軟度	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	○	△
外 観	○	○	○	○	○	○	○	○	○	△

値は最終エマルジョン中の含有量(重量%)

表中、11* ~13* は比較例である。表中、*印の成分は、糊基剤の重合に用いたモノマーである。表中の数値は、液体糊組成物中の含有量であり、残部は水である。